

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-249812

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L T B		C 0 8 L 101/00	L T B
A 6 1 F 13/15			A 6 1 L 27/00	U
A 6 1 L 15/16			C 0 2 F 1/28	B
27/00			1/44	A
B 0 1 D 53/86			C 0 8 J 5/18	C F J
審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-151465

(22) 出願日 平成8年(1996)3月17日

(71) 出願人 594034533

満田 深雪

神奈川県川崎市幸区下平間318-5-102

(72) 発明者 満田 深雪

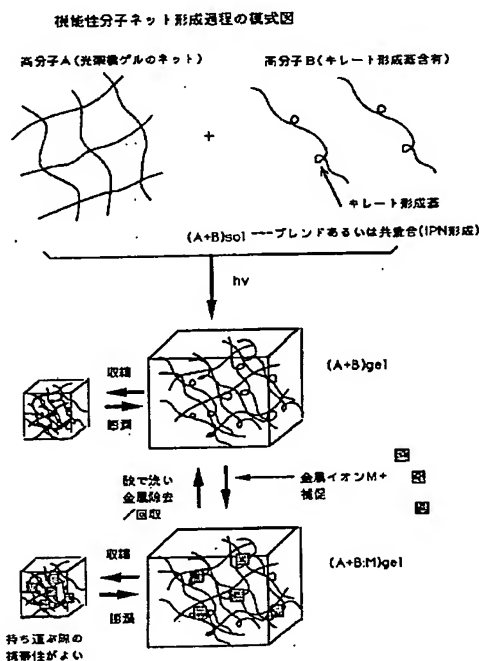
神奈川県川崎市幸区下平間318-5-102

(54) 【発明の名称】 金属粒子・イオンおよびキレート形成 分子網目の構築および利用方法

(57) 【要約】

【目的】素材の表面あるいは、内部に金属や酵素などのキレート形成基を有する高分子材料または粒子と、光照射による架橋反応によって、効率の良い反応を生じるマトリックス高分子とを、架橋する前にあらかじめ均一混合・分散することによって、新しい機能材料を構築することを目的とする。

【構成】光架橋型ポリマーをマトリックスとして、酵素などの生体触媒も含む各種金属および金属イオンとキレート形成する低分子を包括あるいはキレート能力を有するポリマーをブレンドまたはIPN（相互侵入網目）の形に分散・混合させ立体的な網目、複合型分子網目構造を形成させた。得られた複合型分子網目構造体は、各種加工によってモジュール化することにより、キレートさせる前の状態とキレート化させた後の状態の両方の状態を有効に利用できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光架橋型ポリマーをマトリックスとして、金属粒子・イオンあるいは酵素などの生体触媒・微生物も含みこれらとキレート形成する分子またはポリマーを、ブレンドまたはIPN（相互侵入網目）の形に分散・混合させ立体的な網目、複合型分子網目構造を形成した材料。

【請求項2】 請求項1の複合型分子網目は、光架橋型ポリマーのポリマー原料である低分子にキレート形成能を有する分子を分散させたものから直接架橋体を形成する縮重合や球状ゲルを形成するソープフリー重合、懸濁重合、熱重合などの方法により得て、後から光照射するか、または、光架橋型ポリマー単独のプレポリマーに、キレート形成能を有する分子をあらかじめ均質混合あるいは相溶させた混合ゾル状態にしてから、光照射によって架橋するゾル・ゲル法のいずれかの方法を用いて形成させる。

【請求項3】 請求項1の光架橋型ポリマーは、光官能基を含み、ポリマーの主鎖は高分子を形成するあらゆる物質、好ましくは可とう性を有する高分子を用い、光官能基は光照射によって炭素環あるいは複素環を形成する分子を含み、あるいは光照射により連鎖的に環形成し、環形成した部分が新たな架橋点となって、分子全体がより大きな網目を形成する事ができる高分子を用いるが、この高分子を形成する物質は有機物はもとより、シリカのようなシリコンのもとなるものやヘマタイトのよう*

性質を持たせたり、 $-AAAAAA-$ の側鎖に、 $-AAAA-AAAA-AAAA-$



といった結合の仕方になるような合成経路を工夫していた。また、近年相互侵入網目（IPN）といい、 $-AAAA \cdots -$ と $-BBBB \cdots -$ をモノマーの段階から混合させておき、反応の際に交互に配列して、分子レベルでのネットを形成できるように分子設計するという事も試みられている（図1）。分子の表面に機能性を持たせる試みとして、電子線照射・γ線照射などにより、材料表面を活性化し、活性化した反応基にキレート分子を導入するということも行われている。（科学技術庁 原子力研究所高崎研究所 報告）

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】しかし、モノマーの段階の反応制御は反応経路を明らかにしにくく、またエネルギー的に困難を伴う。さらに、およそこれまでの高分子反応において、モノマーからの一段階の反応で、図2の右図に示すような、高次構造（3次元網目構造または分子ネット）を形成することは難しい。また、こうして得られた素材を、膜や繊維化あるいはフィルムにしたというモジュール化はさらに技術を要する。当然、キレート機能をもった分子網目状のものを形成すること

*な積層構造を形成する無機物も含まれる。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかあるいは組み合わせおよび全部の条件を備えた材料を少なくとも一種類以上含む、複合材料としかつ材料形態が繊維状、粉末状、微粒子状、ペースト状、シート状、ゲル状、フィルム状、多孔質状、中空状、フォーム状あるいは積層状などの生産可能な加工形態としたもの。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【産業上の利用分野】この発明は、高分子複合材料の形成方法ならびにその利用方法に関し、特に、金属や酵素などと化学的にキレートを形成する機能材料に関する。廃水中の生物に有害な金属イオンまたは逆に産業利用上有用な金属イオンを回収技術、金属イオンと高分子材料との相互作用を産業上利用した、反応触媒や κ -カラギーナンのカルシウムによる食品用ゲル材料などがある。また、分子網目に微生物や酵素を包括させたものを、モジュール化し、バイオリクターとしての利用が行われている。

20 【0002】

【従来の技術】高分子材料に機能性を付加しようとする場合、高分子Aの主鎖に別の高分子Bを導入して、 $-A-B-A-B-\cdots$ のような共重合体あるいは $-A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-$ などのブロック共重合体のかたちにして、AB両方の

も、キレート機能を有する分子と網目を形成する分子と両方の機能を備えた分子設計をする必要があり、これなかなか困難である。表面に反応活性基を持たせることは、どんな素材の表面でも可能ではあるが、巨大な設備と大きなエネルギーを必要とし、また、材料形状にも制限がある。本発明は、以上の欠点を解決すべく、少ないエネルギー量で、機能性複合高分子材料を設計する技術を提供し、その技術を応用した各種利用方法について提案した。

40 【0004】

【課題を解決するための手段】各種ポリマーの側鎖に、あらかじめ光官能基を導入しておき、ポリマーが自由分散する溶媒で、溶解あるいは分散させておく。この溶解状態または分散状態はプレポリマーであり、プレポリマーだけで光反応が進行しないように、遮光しておく必要がある。次に、機能性分子これは高分子だけでなく、単分子でもよいが、あらかじめこれら分子が分散・溶解しやすい溶媒中に分散・混合しておく。この分散・混合物を、遮光状態をたもったままの先のプレポリマーに分散・混合し、できるだけ均一分散・均一混合状態を保持す

る。これを以下、原料ゾルという。その分散・混合の際、ブレポリマーに使用した溶媒と、あとから加えた機能分子に使用した溶媒は、できるだけ相溶性（溶媒同士の混合の際の相性がよい）をもった組み合わせの溶媒を使用することが望ましい。その後、この均一分散・混合状態の原料ゾルを、各種容器、プレートや管などの型に流し込み、流し込みが終了し、脱気などの工程を経た後、遮光状態を解除し、ブレポリマーに所定量の光を照射することによって、機能分子が混合・分散した状態のまま、3次元構造を形成することができる。可とう性を有するポリマー例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンなど直鎖型の高分子をマトリックスに用いた場合は、成型加工し易く、ペースト状、シート状、ゲル状、フィルム状、多孔質状、中空状、フォーム状あるいは積層状などの形状に加工が容易になる。ポリエチレングレフタレート（PET）やポリフェニレンビニレンなどの芳香環やかさばる分子をマトリックスに含むと、加工性は劣るが、強度の強い複合体が得られる。使用する光は、C=C結合あるいは複素環が再結合して、新たに環状結合を形成するために必要な波長とエネルギーを有すればよく、たとえば、スチリルビリジニウム化合物を含む場合、近接した2つのC=C結合は、405nmの波長で切断・再結合し、Cが4つのシクロ環を形成する。有機物における結合の切断・再結合は主として紫外線領域および紫外線領域近傍で生じ、まれに、可視光領域でも光強度と適合波長によっては生じる。また、紫外線領域よりも短波長側では、従来例同様により短時間で表面のみの結合切断により、表面活性化が生じる。こうして、得られたキレート機能を持つ3次元網目構造すなわち機能性分子ネットの形成過程の模式図を図3に示した。実施例では、ブレポリマーの優先的な反応を考慮して、ブレンドとしたが、ブレポリマーにする高分子と機能性分子との相性によっては、すべての構成要素をモノマーとした状態から、1段階反応でIPNを形成することも可能である。ここで、ブレポリマーとして、水溶性のポリマーをマトリックスに使用した場合は、ポリマー内部あるいは表面に水酸基が多く含まれるため、水和構造を形成し易く、疎水性のポリマーを使用する場合に比べて、水の浸透性・拡散が良好である。3次元構造を形成する際の反応時間も、疎水性ポリマーに比べて早くなる。

【0005】

【作用】光架橋型ポリマーをマトリックスとして、金属粒子・イオンあるいは酵素などの生体触媒・微生物も含みこれらとキレート形成する分子またはポリマーを、ブレンドまたはIPN（相互侵入網目）の形に分散・混合させ立体的な網目、複合型分子網目構造を形成した材料を、複合材料とし、かつ材料形態が繊維状、粉末状、微粒子状、ペースト状、シート状、ゲル状、フィルム状、多孔質状、中空状、フォーム状あるいは積層状などの生

産可能な加工形態としたことによって、実施例に示す各種機能を有する新しい製品群を提供することを可能とした。

【0006】

【実施例】以下、金属および金属イオン捕捉分子複合網目の形成方法の一例と各種利用方法についての実施例を記載する。

【実施例1】

A) 光官能基スチリルビリジニウム（SbQ）を導入したポリビニルアルコール（PVA-SbQ）の水溶液（例えば、東洋合成（株）製SPP-H-13など）をブレポリマーとし、ポリアクリルヒドラジン（PAH）（例えば、大塚化学（株）製PAH-Lなど）の水溶液を、遮光状態にし、両者が均一になるまで攪拌・混合する。

B) 得られた融液（ゾル）を、フィルム状にする場合は、底が平坦な容器に流し込むかあるいは金属錯体形成によるイオンセンサーなどを狙う場合は、ゾルと逆の性質の溶媒を水槽に用意し、LB膜（単分子膜）状態に近い状態にして、405nmの波長を含む270～450nmの波長の光を照射して、ゲル化させる。

C) 得られたゲル状物質を乾燥させて、所定のフィルムを得る。

B)とC)の工程は、成型加工の都合あるいは、取扱いのによっては逆転しても良い。水分が抜けてしまった後でも、速度は遅いが、固相重合と同様に固相での光反応は進行する。特に、膨潤収縮する機能を有する、PVA-SbQなどをマトリックスに使用すると、水溶性の金属イオンがモジュール中を透過していった際に、キレート基の部分に捕捉され、モジュールを通過した後の水は、金属イオンが取り除かれているといった機能を持たせることができる。実施例2以下に、いろいろなモジュール化した際の利用例を記載する。

【実施例2】排水処理および有用金属回収の例を、図3の模式図中のプロセスを参照して説明する。光架橋して形成された(A+B)gelのモジュールは、金属イオンの入った溶液に浸漬すると、ループで示したキレート形成基の部分に金属が捕捉され、(A+B:M)gelという金属錯体が形成される。このままでは、金属を捕捉したまま廃棄するかあるいは焼却処分となるが、もともと形成されている分子ネットはしっかりしているので、モジュールを酸あるいはpHの低い酸性水などで洗浄することによって金属イオンのみ回収できる。また、別の場所に持ち運んで回収したい場合は、脱水をして体積を減らすことができ、輸送の効率も向上する。

【実施例3】

水処理、浄水機（図4-a、b）

中空糸膜状に成形し、プラスチック製などの容器の中にカートリッジ式にセットし、入水口から入ってきた不純物・溶解物の多い水を濾過する。中空糸形成をする際

に、あらかじめ、活性炭の微粉末などを分散させておく
とさらに浄化の効果が向上する。吸着したイオンや不純
物を、酸性水などで逆洗することにより、カートリッジ
の寿命を長くもたせることもできる。

【実施例4】

止血用滅菌ガーゼ

ブレポリマーをそのままシートにしても良いし、紡糸し
て繊維化あるいは綿やバルブなどと複合繊維化・シート
化などの複合化させても分子網目の毛管現象により吸水
するが、より好ましくは、キレート分子が入っている事
である。特に、血液は一種の鉄錯体であり、水酸基だけ
の場合よりも、キレート化による吸着が生じ、止血が促
進される。光照射によって形成される架橋体は、耐熱性
を有するため、加熱滅菌が可能である。さらに、ガーゼ
表面に、消毒液や殺菌性を有する水などをスプレー・塗
布・浸漬しておくことで長時間滅菌効果を保持できる。
光照射は紫外線などによって行われるので、製造時にも
すでに予備殺菌をしている状態が得られる。

【実施例5】

生理用衛生材料（図5-a、b、c、d）

実施例4のさらなる応用例である。実施例4における繊
維を束にして、あるいは、綿やバルブなどの天然繊維と
の複合体にし、これを各種成形する。従来の生理用品に
比べ、ナプキンなどの単純なシート型（図5-a）で
も、より血液の捕捉性が向上する。また、よく、ナプキ
ンはフィット感がないといわれるが、足の付け根にはさ
んだ上で歩くという、ずり応力が働くので、まさにフィ
ットしていない。この方式あるいは材料を一部利用する
と、素材の可とう性のため立体成形が可能になる。さら
に、吸水性と金属キレート能を有するため、より血液の
捕捉性が向上する。立体生成した例を図5-b、cに示
す。図5-bは、シート全体を金属イオン捕捉性の材料
で構築した例を、図5-c、c'はその一部、特に血液
を膣の出口部分ですぐ捕捉できるように、中央部のみを
キレート基濃度を濃くするあるいは中央部のみ当該材料
の面を出し、他の部分は従来の材料で被覆しておいても
よい。また、図5-dには、従来のタンポンのように、
円筒形に成形し、膣に挿入して使用する、あるいはこれ
を従来のナプキンと併用して用いてもよい。従来のタン
ポンなどの表面と異なり、平滑性に富み、また、バルブ
を成形した物のように体内に繊維質を残すことがなく、
快適な使用が可能となる。もちろん、従来のナプキン同
様、これらの材料を粉末にして組み込むこともできる。

【実施例6】

徐放性薬剤及び徐放性マトリックス

生物には必須ビタミンがあると同時に、必須金属もあ
る。これらが不足すると病気を誘発することもあり、治
療の現場では、金属あるいは金属イオンを含む製剤を用
いることがある。中国など数千種類におよぶ漢方薬の中
には、オパール・マラカイトグリーン・アメジストなど

金属イオンを含む鉱物系の薬剤を使用する例もある。こ
こでは、実施例4、5とは逆に、あらかじめ金属・金属
イオンを捕捉した状態で、利用する。使用するマトリッ
クスポリマーはゼラチンやカラギーナン、寒天、でんぷ
んなどの天然物あるいは天然物由来のマトリックスを使
用する。天然物由来のマトリックスは基本的には水溶性
であるが、場合によっては油性などのマトリックスも
使用する。

【実施例7】

化粧用あるいは皮膚科治療用基材

マトリックスのポリマーをゲル状のまま薬剤と混合ペ
ースト化する、あるいは、一旦粉末にした後、薬剤や消毒
性の液体を含む溶液を含浸・混合させてペースト化す
る。治療的に長時間塗布しておく場合は、そのままシ
ート化あるいは通常のガーゼやネルの布などに塗布して使
用してもよい。やけどやアトピー性皮膚炎などで、表面
の保水性を保たせる必要がある場合にも有効である。

【実施例8】

各種金属のイオンセンサー（図6）

光ファイバーの先端にフィルム状に設置し、金属イオン
の存在により、金属錯体が形成されて、透過率が変化す
ることによりイオンが検出できる。参照光側のファイバ
ーはブランクとして投光・受光は透過率が変化しない
が、サンプル側では、センサーフィルムが密着している
ので、金属イオンを含む溶液の中に、一定時間浸漬して
おくフィルム中に錯体が形成され、透過率が変化する
ため、ブランクと比較して検出が可能になる。あらかじ
め、検量線を作成して参照するとなお正確である。ま
た、ダブルビーム方式でなくても、1本の光ファイバー
でもよく、その場合は、まずブランクの光学データを入
力しておき、測定後よく洗浄したのち、同じファイバー
先端部にセンサー膜を張り付けて、再度測定する方式で
も簡便に測定できる。

【実施例9】

光電変換素子あるいは半導体（図7）

フィルム状に成型加工し、あらかじめ、反応中心として
の金属イオンをイオンバッテリーなどで注入しておき、
光電変換素子として使用する。イオンバッテリーに使用
される金属は、注入直前の状態は、プラズマあるいはイ
オン状態であり、ターゲット表面にあらかじめ配列して
いる金属イオン活性のキレート基があれば、従来の出力
より少なく省エネ的に金属イオンの注入が可能となる。
分子レベルでの配列注入が可能になり、また異種金属を
注入した膜を密着積層することによって、各種素子が形
成される。

【実施例10】

触媒材料

金属イオンを結合させた後、多孔質や連続フォーム、粒
状にして、生体触媒（人工酵素）、合成用触媒に使用す
る。あるいはチタンなどの触媒性・還元性の強い金属あ

るいは金属イオンを捕捉させ、多孔質フォームあるいは粒子状か繊維状に加工したものをシリンダーに詰める、または粒子状繊維状のものを他の材料と複合させた材料を、排気ガスなどの空気浄化装置やガス浄化に使用する。

【実施例 11】

機能性食品・健康食品

澱粉やブドウ糖などの天然高分子を主体として、架橋させたマトリックスに鉄イオン、カルシウムイオン、カリウムイオンなど生体必須で不足しがちな無機・金属の補給を目的とする。

【実施例 12】

塗料に使用する顔料ペースト

金属をイオンの形態あるいは金属微粒子をそのまま混合することによって、架橋高分子が保護膜となり、塗料中での分散が良好になる。

【実施例 13】

防汚塗料組成物

塗料ペーストの高分子マトリックスに水溶液系の高分子を用いると、水和および加水分解を促し、表面から徐々に溶けだしていくような防汚塗料用素材となる。また、このペーストにあらかじめ電位差を有する2種以上の金属あるいは金属イオンを捕捉させておくと、微生物環境に電流性刺激を有する、防汚塗料用素材が得られる。

【実施例 14】

光・磁気記録用基材

磁性金属あるいは特定波長で励起しエネルギー状態が変化する金属イオンを含む色素・顔料を、スパッタあるいは*

*はゾル・ゲル法によりプレート状または積層状に成型する。CD-ROMの高密度記録に利用できる。

【実施例 15】

吸湿性抗菌性素材

主たる高分子に、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸でんぷん、ポリアクリル酸ナトリウムなどの吸水性の高分子を用い、銅イオンなど殺菌性の高い金属を捕捉させておくと、従来にない、吸水吸湿してもカビなどが生えにくい抗菌性吸湿シートが得られる。

【実施例 16】

抗菌性繊維

繊維化しやすい高分子たとえば、ポリエステルやポリ酢酸ビニルなどを主体として銅イオンなどを金属捕捉させた繊維を得ると、イオン成分が脱落しにくい抗菌性繊維およびシートが得られる。

【実施例 17】

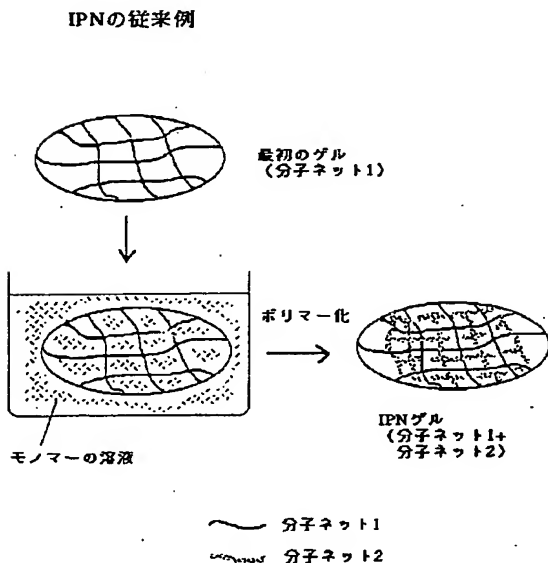
人工骨材・人工臓器用形成材

繊維状あるいはゲル形成能の良好な高分子と、ハイドロキシアパタイトなどのカルシウム製剤・試薬などを包括させ、骨などの所定の形に成型または、ゾル状態でこれら包括した薬材を注入した後、極細い光ファイバーを導入しつつ、注入した固まっていな薬材を硬化させる。

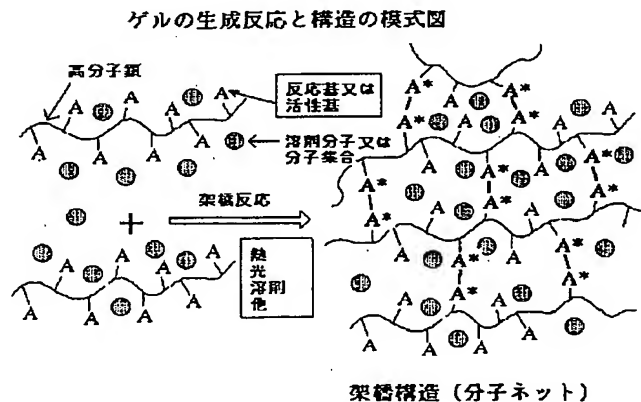
【0007】

【発明の効果】従来より効率の良い方法で、機能性複合高分子材料を設計でき、その技術を応用した加工プロセスを産業のいくつかの分野に適用することによって、従来にない高い付加価値の製品を提供することが可能になった。

【図 1】

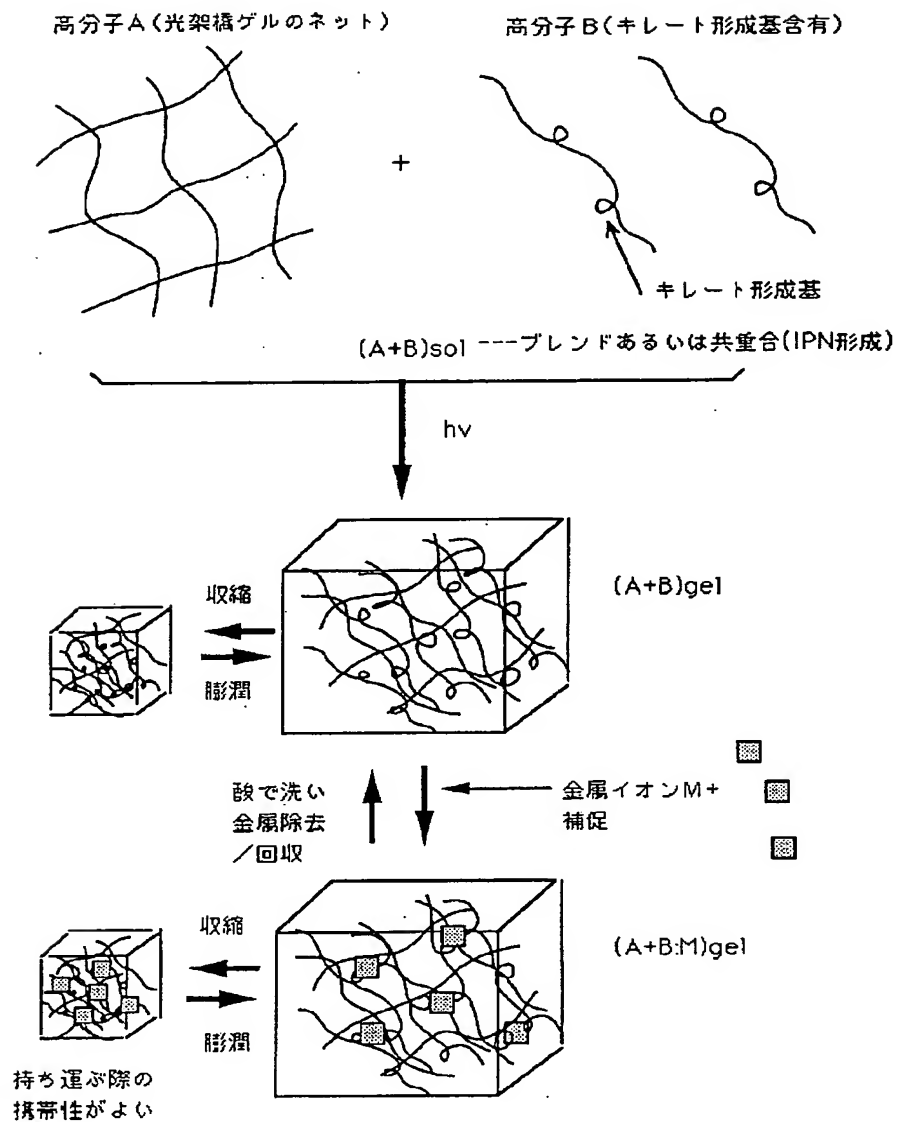


【図 2】



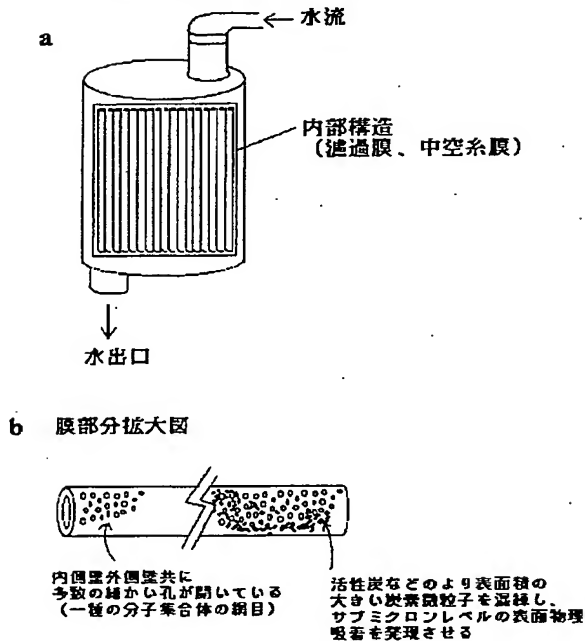
【図3】

機能性分子ネット形成過程の模式図



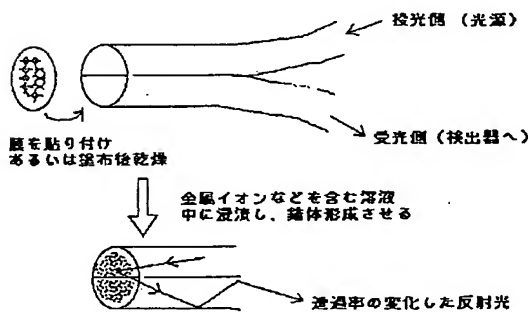
【図4】

実施例3の浄水器（模式図）



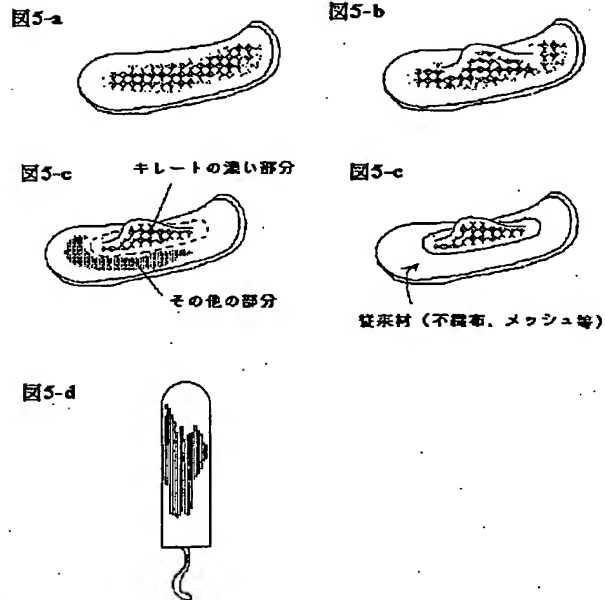
【図6】

光ファイバーで検出するイオンセンサの例



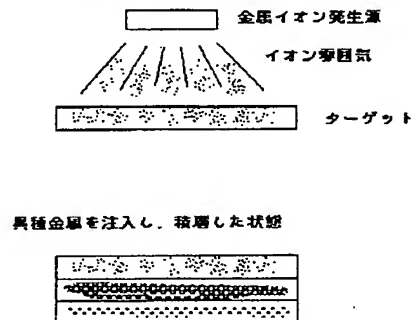
【図5】

生理用衛生材料



【図7】

光電変換素子作製例



【手続補正書】

【提出日】平成8年8月30日

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】2種以上の高分子材料の骨格となる、それぞれの2次元の網目が相互に配列し、反応後に相互に侵入して3次元網目の状態になることを相互侵入網目（IPN）といい、矢印の左側が反応前、矢印の右側を反応後として表した模式図である。

【図2】3次元網目構造を形成する際に、溶剤分子や水を抱き込んだ、「ゲル」状態となる場合の模式図であ

る。反応後は A^* と A^* との結合が系の中に立体的に形成され、かつ溶剤や水を抱き込むことによって、「ゲル」状態が得られる。高分子の鎖は架橋構造と呼ばれ、分子レベルのネット「分子ネット」が形成される。

【符号の説明】

A^* ：主たる骨格となる高分子の反応性側鎖あるいはエネルギー的に活性となりうる基であり、反応前の流動的状态。

A^* ： A が外部エネルギーにより活性となった状態。

$A^* - A^*$ ：反応して結合した、架橋部分。

O ：溶媒や水などの分子集合体（クラスター）

【図3】図1、図2で説明された分子ネットが、特に金属微粒子や金属キレートを形成するような分子捕捉機能を有するための構造を構築するための模式図である。矢印のフローは有用（または有害）金属を捕捉回収する例として記載。

【符号の説明】

高分子 A および高分子 B ：IPNの構成要素。

*

* ($A+B$) sol：流動性のある反応前状態。

($A+B$) gel：架橋後、固化した状態。

($A+B:M$) gel：網目に金属粒子あるいはイオンを取り込んだ状態。

【図4】本発明の機能性高分子を浄水器に適用した図。

a は、本発明品を濾過膜や中空糸膜に成型して浄水器に組み込んだ全体図。 b は、膜部分の拡大図。

【図5】本発明品を生理用衛生材料に各種適用した図。

a は、従来のシート状成型とした例。 b は、足のつけ根にフィットするよう特に中央部分を立体成型とした例。 c は、中央部分の血液中の鉄イオンなど金属捕捉量を増加するように濃度を濃くした例。 d は、本発明品で立体成型したものを従来材の不織布等で周辺を覆った例。 e は、円筒型に成型し、挿入を容易な構造とした例。

【図6】光ファイバーの先端に本発明品をフィルム状に設置し、金属イオンを検出するための方法例の図。

【図7】光電変換素子あるいは半導体作成方法例の図。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 2 F 1/28			C 1 2 M 1/00	Z
1/44			A 2 3 L 1/06	
C 0 8 J 5/18	C F J		A 6 1 F 13/18	3 0 7 B
C 1 2 M 1/00			A 6 1 L 15/01	
// A 2 3 L 1/06			B 0 1 D 53/36	C